

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-236713**

(43)Date of publication of application : **03.10.1988**

---

(51)Int.Cl.

**C01G 23/00**

**C01G 25/00**

---

(21)Application number : **62-072394**

(71)Applicant : **TEIKOKU KAKO KK**

(22)Date of filing : **25.03.1987**

(72)Inventor : **KINUGASA MASANORI**

**AOE TERUO**

**SAITOU SANSHIROU**

**TSUBOMOTO NAOTO**

**OTA SUSUMU**

---

(54) **PRODUCTION OF INORGANIC FINE POWDER OF PEROVSKITE-TYPE COMPOUND**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce the titled inorganic fine powder in high accuracy of composition at a low cost, by spray-drying a specific reaction mixture and calcining the dried product.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution containing (A) at least one kind of compound of element selected from alkaline earth metal (e.g. Mg, Ca, Sr and Ba) and Pb and (B) at least one kind of compound of element selected from Ti, Zr, Hf and Sn at a prescribed molar ratio (A/B) is optionally adjusted to pH of  $\geq 10$  and subjected to hydrothermal reaction at  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  under normal pressure. The obtained reaction mixture is spray-dried and, if necessary, calcined at  $\geq 850^\circ\text{C}$ .

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-236713

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 01 G 23/00  
25/00

識別記号

庁内整理番号

C-7202-4G  
7202-4G

④ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ペロブスカイト型化合物の無機微粉体の製造方法

⑰ 特 願 昭62-72394

⑱ 出 願 昭62(1987)3月25日

|         |           |       |                          |
|---------|-----------|-------|--------------------------|
| ⑲ 発 明 者 | 衣 笠       | 雅 典   | 兵庫県龍野市揖西町尾崎252の1         |
| ⑲ 発 明 者 | 青 江       | 輝 雄   | 岡山県岡山市益野町861-3           |
| ⑲ 発 明 者 | 齊 藤       | 賛 史 郎 | 大阪府大阪市此花区桜島3-6-8-308     |
| ⑲ 発 明 者 | 坪 本       | 直 人   | 大阪府大阪市大正区鶴町1丁目14-27 305号 |
| ⑲ 発 明 者 | 太 田       | 進     | 岡山県邑久郡邑久町向山295           |
| ⑲ 出 願 人 | 帝国化工株式会社  |       | 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号      |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 赤岡 迪夫 |       |                          |

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ペロブスカイト型化合物の無機微粉体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) Mg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属およびPbよりなるA群元素化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、Ti, Zr, HfおよびSnよりなるB群元素化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物との所定のA/Bモル比混合物水溶液を調製し、該混合物水溶液を常圧加熱反応あるいは水熱反応させた後、反応混合物を噴霧乾燥し、必要に応じてカ焼することを特徴とするペロブスカイト型化合物の無機微粉体の製造方法。
- (2) A群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物と、B群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物とを混合して混合物水溶液を得る第1項記載の無機微粉体の製造方法。
- (3) A群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物と、B群元素の少なくとも一種の有機金

属化合物とを混合して、混合物水溶液を得る第1項記載の無機微粉体の製造方法。

- (4) A群元素の少なくとも一種の有機金属化合物と、B群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物とを混合して混合物水溶液を得る第1項記載の無機微粉体の製造方法。
- (5) A群元素の少なくとも一種の有機金属化合物と、B群元素の少なくとも一種の有機金属化合物とを混合して、混合物水溶液を得る第1項記載の無機微粉体の製造方法。
- (6) A群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物が水酸化バリウムであり、B群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物が含水酸化チタンであり、ペロブスカイト型化合物がチタン酸バリウムである第2項記載の無機微粉体の製造方法。
- (7) A群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物が水酸化ストロンチウムであり、B群元素の少なくとも一種の水酸化物及び／又は酸化物が含水酸化チタンであり、ペロブスカイト型化合

物がチタン酸ストロンチウムである第2項記載の無機微粉体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明はペロブスカイト化合物（以下「 $ABO_3$ 」と称する。）の無機微粉体の製造方法に関する。

該 $ABO_3$ 化合物をセラミックス化したセラミックスは優れた誘電性、圧電性および半導性を有し、エレクトロニクス分野において非常に有用であり、コンデンサー、電波フィルター、着火素子、サーミスター等として使用される。

#### 従来技術

近年電子デバイスの小型軽量高性能化にともない、該 $ABO_3$ セラミックスもまた薄膜化、小型化が要求されており、セラミックス化における配合、成形、焼結等の技術面で薄膜化、小型化の検討がなされてきた。しかし従来の固相反応で作られた粒径 $0.8\mu m$ 以上の原料ではその限界にきている。すなわち、従来の固相反応で作られた $ABO_3$ 原料とは、Mg、Ca、Sr、BaおよびPb（以下A群元素と称

シウムの水溶性塩とを強アルカリ水溶液中で反応して微粒子 $ABO_3$ を得ているが、電気特性上好ましくないアルカリ金属Na、K等を除く操作が必要となり、さらにそのためモル比制御が困難となり、コスト高となる。また、特開昭61-31345では、反応終了後、口過時の未反応水溶性A元素成分の流出のために生じるA/Bモル比のずれを防止するため、口過前に一度A元素成分を不溶化させる工程を追加し、A/Bモル比を制御しているが、いずれにしても、口過、水洗工程が不可欠なためモル比制御の正確性に欠け、工程を追加する分だけさらに経済的に不利である。また、 $ABO_3$ 化合物のA/Bモル比因子はセラミックス化、つまり、緻密化あるいはその焼結結晶粒径において非常に影響を及ぼすことがわかっており、少なくとも小数点以下3桁近くのA/Bモル比コントロールの正確性が要求されている。

そこで本発明者らは、A群元素およびB群元素の化合物の混合物水溶液を常圧加熱反応または水熱反応した後、噴霧乾燥することにより、一般に

する）の少なくとも1種類以上の炭酸塩もしくは酸化物と、Ti、Zr、HfおよびSn（以下B群元素と称する）の少なくとも1種以上の酸化物とを混合し、これを $1000^\circ C$ 以上の高温で処理して $ABO_3$ 化合物となした後ボールミル等で機械的に粉砕し、口過、乾燥して製造される。そのため固相反応では $0.8\mu m$ 以上の $ABO_3$ 化合物しか得られず、該 $ABO_3$ 化合物を使用するといかに配合、成形、焼結技術を駆使しようともセラミックスの小型化、薄膜化には限界があった。

#### 発明が解決しようとする問題点

特開昭59-39726、特開昭61-91016、特開昭60-90825および特開昭61-31345には、 $ABO_3$ 化合物の微粒子原料が記載されている。しかしながらこれらの方法では、口過、水洗の工程を必要とするためA/Bモル比制御が非常に困難となり、また経済的にも不利である。例えば、特開昭59-39726、特開昭61-91016では、チタンまたはジルコニウムの水酸化物とバリウム、ストロンチウム、カル

行われている口過、水洗工程を省略することを可能にし、それらの工程によって生じるA/Bモル比のずれおよび未反応A元素成分の偏在を解消することを可能にし、さらに工場スケールで生産する場合、連続式で行えるメリットを見出し、本発明に至った。

#### 発明の構成

次に本発明方法を詳細に説明する。

A群元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物またはB群元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物は、市販品そのままを使用してよく、また、通常の合成法で調製しても良い。例えば、水酸化物、酸化物、有機金属化合物、塩等が使用できる。ただし、該化合物の陰イオン部が後のセラミックス化および該セラミックスの電気特性上好ましくない影響を及ぼす場合は使用できない。またB群元素の水酸化物あるいは酸化物を用いる場合、本原料の粒径は $0.3\mu m$ 以下、好ましくは $0.1\mu m$ 以下のものが良く、 $0.3\mu m$ 以上であると反応が困難になる。さらに、本原料の

粒径は目的生成 $ABO_3$ 化合物の粒径以下でなければならないことはいうまでもない。

A群元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、B群元素化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物との混合物水溶液は、必要に応じてpH10以上に調節される。pH10以下では反応が進行しない場合がほとんどである。

こうして得られたアルカリ性混合物水溶液を常圧加熱反応または水熱反応することにより、 $ABO_3$ 化合物を得る。いうまでもなく常圧加熱反応とは常圧下で沸騰させて反応させる方法であり、水熱反応とは加圧下で通常110℃～300℃付近の温度で反応する方法である。そしてこれらの反応条件として反応温度、反応圧、反応時間、混合物水溶液の濃度等が挙げられる。反応温度は通常、90℃以上であれば $ABO_3$ 化合物は生成するが、反応速度を上げるには高温にすれば良い。また反応時間については反応温度100℃、常圧で3時間あれば十分であり、反応温度および圧力と関連する。また、混合物水溶液の濃度は生成 $ABO_3$ の粒径

に影響し、濃度が低ければ粒径が大きくなる傾向がある。好ましい濃度としては0.2～0.9モル/l( $ABO_3$ 換算)である。ただし、これらの諸条件については目的生成 $ABO_3$ 化合物、あるいはA元素の化合物の混合物水溶液の調製方法によって多少違ってくる。

次に、生成した $ABO_3$ 化合物含有スラリーは噴霧乾燥される。該噴霧乾燥は通常スプレードライヤーで行われるが、以下に示す条件を満足する装置であればスプレードライヤーに限らない。

- 1) A元素成分とB元素成分が系外に出ず、A/Bモル比のズレを生じない。
- 2) 未反応A元素成分およびB元素成分が乾燥時に偏在せず、未反応A元素成分とB元素成分および生成 $ABO_3$ が均一乾燥される。

本発明の方法によって得られた粉は、未反応A元素成分及びB元素成分が存在しても、均一に存在しているため、本乾燥工程、仮焼工程、本焼成工程で容易に反応して $ABO_3$ になる。

さらに、噴霧乾燥後得られた $ABO_3$ 無機微粉体は

必要に応じてカ焼される。そのカ焼温度は目的とされる該無機微粉体の粒径および結晶形によって制限される。チタン酸バリウムを例にとると、含水酸化チタン(粒径 $0.05\mu m$ )と水酸化バリウムの常圧加熱反応で得たBa/Tiモル比1.000のチタン酸バリウムは、乾燥後、諸条件によって若干異なるが通常 $0.1\mu m$ 以下の立方晶形の粉である。そして本チタン酸バリウムは高温で処理されると粒成長し、結晶形も変化する。具体的には1000℃で3時間カ焼した本チタン酸バリウムは、平均粒径が $0.5\mu m$ であり、結晶形は正方晶である。従って $0.5\mu m$ 正方晶のチタン酸バリウムが必要な場合、1000℃でカ焼し、 $0.15\mu m$ の立方晶のものが必要な場合850℃でカ焼すれば良い。

$ABO_3$ 化合物の焼結に際しては、該焼結体の焼結性または電気特性を調節する目的で通常種々の添加剤が加えられる。例えば焼結性に関しては粒成長抑制剤、硬化剤等があり、電気特性に関してはシフター、ディプレッサー、還元剤、還元防止剤

等がある。具体的にはB, Bi, Li, Y, Dy, Ce, Sm, Mn, Co, Ni, Nb, Si等がある。そして必要があれば目的用途に応じて、これらの添加剤を $ABO_3$ 微粉体中に含有させることが可能である。添加時期はA元素およびB元素の混合物水溶液の調製時、反応時、反応後、および噴霧乾燥終了時のいずれでも良いが、均一に含有させるには、噴霧乾燥前の工程で添加する方が好ましい。

また、 $ABO_3$ 化合物の乾式成形に際しては通常成形かさ密度を上げる等の目的でバインダーや可塑剤などの成形助剤を $ABO_3$ 化合物原料粉に加えて造粒し、できた顆粒を用いて成形される。本発明法では、 $ABO_3$ 化合物の反応生成後成形助剤を加えて噴霧乾燥することによって成形用顆粒原料として得ることも可能である。

#### 実施例1

大阪チタニウム製法の塩化チタン水溶液(Ti=16.5重量%)200gに水1800mlを加え、5重量%アンモニア水(林純薬工業試薬1級)700mlを約1時間かけて添加し、水酸化チタン

スラリーとなし、スラッチェで水洗口過を行い、含水酸化チタンケーキとした。該ケーキは $\text{TiO}_2$ の定量の結果、11.46重量%であった。

該含水酸化チタンケーキ240.2gに蒸留水を加えて、 $\text{TiO}_2$ 60g/lスラリーに調整した後、反応系を窒素雰囲気にし、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  108.7gを加え、さらに蒸留水を加えて0.7モル/l ( $\text{BaTiO}_3$ 換算)、Ba/Tiモル比1.000のスラリーに調整した。該スラリーを沸騰温度まで約1時間かけて昇温し、沸騰温度で約3時間反応を行った。

反応終了後、該スラリーを0.9モル/lまで濃縮し、大川原化工機製スプレードライヤーを用いて入口温度250℃、出口温度120℃、アトマイザー回転数25000r.p.mで噴霧乾燥してチタン酸バリウム微粉体を得た。

生成チタン酸バリウム微粉体のX線回折および電子顕微鏡写真から、生成チタン酸バリウム微粉体は、平均粒径0.08 $\mu\text{m}$ で、立方晶であることがわかった。また、蛍光X線にてBa/Tiモル比を

測定したところ1.000であった。

#### 実施例2

実施例1と同様にして含水酸化チタン/Ba( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O混合スラリー0.7モル/l ( $\text{BaTiO}_3$ 換算)を調製した後、該スラリーを耐熱性ニッケル合金製のオートクレーブ(容量1l)に500mlを仕込み、500r.p.mで攪拌しながら100℃/hrで昇温し、250℃で2時間反応を行った。

反応後実施例1と同様にスプレードライヤーで噴霧乾燥を行いチタン酸バリウム微粉体を得た。

X線回折および電顕写真は実施例1のものと同様であった。また蛍光X線によりBa/Tiモル比の定量を行った結果1.000であった。

#### 実施例3

純度99.99%のチタニウムイソプロポキシド(レアーメタル製)100gを150mlのイソプロピルアルコール(林純薬特級)に溶解し、2時間加熱還流した。窒素雰囲気化で、該チタニウムイソプロポキシド溶液を、80℃に保った45重量%Ba( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O水溶液246.6gに1

時間30分かけてローラーポンプで徐々に滴下し、その後加水し、スラリー濃度0.7モル/l、Ba/Tiモル比1.000に調整した。以下、実施例1または実施例2と同様に常圧加熱反応または水熱反応を行った後、噴霧乾燥を行い、チタン酸バリウム無機微粉体を得た。常温加熱反応および水熱反応で得た組成物の両者とも、X線回折、電顕写真および蛍光X線のBa/Tiモル比の定量結果より、粒径0.09 $\mu\text{m}$ で、Ba/Tiモル比が1.000の立方晶形チタン酸バリウムであることがわかった。

#### 実施例4

窒素雰囲気下で、純度99.99%バリウムイソプロポキシド(レアーメタル製)75.83g(0.2970モル)と純度99.99%チタニウムイソプロポキシド(レアーメタル製)85.17g(0.3000モル)とを350mlのイソプロピルアルコールに溶解し、2時間加熱還流した。

該溶液に蒸留水65mlを1時間かけて滴下し、アルコラートを加水分解し、一旦室温まで冷却し加水してスラリー濃度を0.5モル/l ( $\text{BaTiO}_3$ 換

算)、Ba/Tiモル比0.990に調整した。

以下、実施例1または実施例2と同様に常温加熱反応または水熱反応を行い、粒径0.07 $\mu\text{m}$ でBa/Tiモル比0.990の立方晶チタン酸バリウムを得た。

#### 実施例5

実施例1と同様にして得た含水酸化チタンケーキ(11.46重量%)200.0gに蒸留水を加えてスラリー濃度60g/lに調整した。反応系を窒素雰囲気下にした後、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  76.24gを該スラリーに添加した。

最終スラリー濃度を0.7モル/l ( $\text{SrTiO}_3$ 換算)に加水調整した後、以下実施例1または実施例2と同様にしてチタン酸ストロンチウム微粉体を得た。蛍光X線より該チタン酸ストロンチウムのSr/Tiモル比を定量した結果1.000であった。

#### 実施例6

実施例1で得たあらかじめTi含有量を測定した含水酸化チタンスラリー(約 $\text{TiO}_2$ 60g/l)中に、窒素雰囲気下で $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ になるようあら

はじめBaおよびSrのそれぞれの含有量を定量しておいたBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>OおよびSr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを添加し、その後加水してスラリー濃度を0.7モル/l(Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>換算)になるよう調整した後、以下実施例1または実施例2と同様にして、Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>微粉体を得た。蛍光X線での定量により、Ba、SrおよびTiのモル比は所定通りであった。

#### 実施例7

実施例1で得たBaTiO<sub>3</sub>組成物を850℃で3時間カ焼し、部分安定化ジルコニアボールと樹脂製ポットを用いて3時間湿式粉碎した後、ポリビニルアルコールおよびポリエチレングリコールをそれぞれBaTiO<sub>3</sub>に対して固型分換算で1.0重量%および0.5重量%添加し、スプレードライヤーにて造粒した。造粒物を1500 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で乾式成形した後600℃まで50℃/hr、所定温度まで250℃/hrで昇温し、所定温度で2時間焼成した。

比較品として、市販品チタン酸バリウム(平均

粒径1.0 μm)も前記と同様に成形焼成した。得られた焼結体について、カサ密度を化学天秤およびマイクロメータで測定し、電気特性(20℃での誘電率; tan δおよびキュリー点, キュリー点での誘電率)を横河ヒューレットパッカード社製LCRメーター4274Aで測定した結果を表1に示す。

表1 焼結体のカサ密度と電気特性

| サンプル          | 実施例1  |         | 実施品   |         |
|---------------|-------|---------|-------|---------|
| 焼成温度          | 1200℃ | 1250℃   | 1250℃ | 1350℃   |
| 焼結カサ密度        | 5.6   | 5.8     | 4.8   | 5.4     |
| キュリー点         | 122℃  | 122℃    | —     | 122℃    |
| ε(at 20℃)     | 4100  | 3800    | —     | 2500    |
| ε(at 122℃)    | 9000  | 10000以上 | —     | 10000以上 |
| tan δ(at 20℃) | 1.8   | 1.7     | —     | 2.8     |

#### 発明の効果

以上のように、本発明方法ではA群元素およびB群元素の出発原料の仕込み量、あるいは反応前のA/Bモル比さえ厳密に調整すれば、所望のA/Bモル比に非常に精度良く制御された微粒子

ABO<sub>3</sub>化合物を容易かつ安価で得ることができ、さらに従来の口過水洗乾燥工程により生ずる未反応A元素およびB元素成分の偏在がなく、生成したABO<sub>3</sub>化合物と未反応A元素成分およびB元素成分とが均一に混合している。さらに、通常セラミックス化において必要とされている添加剤や成形助剤を噴霧乾燥前に加えることによって非常に合理的に成形用顆粒セラミックス原料を得ることができる。

特許出願人 帝国化工株式会社

代理人 弁理士 赤岡 迪

